

PCT

WORLD ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

5.102

(51) Internationale Patentklassifikation 6: B01J 13/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23366
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06595			(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, NO, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1997 (26.11.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 48 798.6 26. November 1996 (26.11.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(72) Erfinder; und			
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFINGER, Fritz [DE/DE]; Rautenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE). FRANK, Dierk [DE/DE]; Homburger Strasse 11a, D-65719 Hofheim (DE).			
(74) Anwalt: LUDERSCHMIDT & PARTNER; Postfach 3929, D-65029 Wiesbaden (DE).			

(54) Titel: **ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS, METHOD FOR THEIR PRODUCTION BY SURFACE MODIFICATION OF THE AQUEOUS GEL WITHOUT PREVIOUS SOLVENT EXCHANGE AND SUBSEQUENT DRYING AND THE USE THEREOF**

(54) Beschreibung: **ORGANISCH MODIFIZIERTE AEROGELLE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG DURCH OBERFLÄCHENMODIFIKATION DES WÄSSRIGEN GELS OHNE VORHERIGEN LÖSUNGSMITTELTAUSCH UND ANSCHLIESSENDE TROCKNUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG**

(57) Abstract

The present invention relates to novel organically modified aerogels, a method for their production, in which a) a hydrogel is provided; b) the surface of the hydrogel obtained in step (a) is modified, and c) the modified surface of the gel obtained in step (b) is dried, and the use thereof. The present invention also relates to novel organically modified wet gels, a method for the production and the use thereof.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organisch modifizierte Aerogelle, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man (a) ein Hydrogel vorlegt, (b) das in Schritt (a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und (c) das in Schritt (b) erhaltenen oberflächenmodifizierte Gel trocknet, sowie ihre Verwendung. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner neue organisch modifizierte Naßgelle, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbügeln der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amerikan.	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Somalia
AU	Australien	GA	Gebur.	LV	Lettland	SZ	Sanzibar
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Montenegro	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldova	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Ghana	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Deutschland	ML	Mal	TR	Tschechien
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irlan.	ME	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Maliawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KR	Korea	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	S. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Eesti						

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

1

Beschreibung

Organisch modifizierte Aerogele, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Oberflächenmodifikation des wäßrigen Gels ohne vorherigen Lösungsmitteltausch und anschließende Trocknung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue organisch modifizierte Aerogele, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60 % und Dichten unter 0,6 g/cm³, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisolationsmaterialien, wie z.B. in der EP-A-0 171 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel vielfach auch als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Darüber hinaus kann man Aerogele entsprechend dem Typ des Gelgerüsts grundsätzlich in anorganische und organische Aerogele unterteilen.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

2

Anorganische Aerogele sind schon seit 1931 bekannt (S.S.Kistler, Nature 1931, 127,741). Diese ersten Aerogele wurden aus Wasserglas und einer Säure als Ausgangsmaterialien hergestellt. Dabei wurde das Wasser in den so erhaltenen Naß-gelen gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht und dieses Lyogel anschließend überkritisch getrocknet. Auf diese Weise wurden hydrophile Aerogele erhalten, wie z.B. in der US-A-2,093,454 offenbart.

Bis heute wurden unterschiedlichste anorganische Aerogele hergestellt. So konnten z.B. SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, ZrO_2 -, SnO_2 -, Li_2O -, CeO_2 - und V_2O_5 -Aerogele sowie Mischungen aus diesen hergestellt werden (H.D. Gesser, P.C. Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 765ff).

Seit einigen Jahren sind auch organische Aerogele bekannt. In der Literatur findet man z.B. organische Aerogele auf der Basis von Resorcin/Formaldehyd, Melamin/Formaldehyd oder Resorcin/Furfural (R.W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221, US-A-5,508,341, RD 388047, WO 94/22943 und US-A-5,556,892). Darüber hinaus sind auch noch organische Aerogele aus Polyisocyanaten (WO 95/03358) und Polyurethanen (US-A-5,484,818) bekannt. Dabei geht man, wie zum Beispiel in der US-A-5,508,341 beschrieben, von Ausgangsmaterialien wie Formaldehyd und Resorcinol in Wasser gelöst aus, bringt diese durch geeignete Katalysatoren miteinander zur Reaktion, tauscht das Wasser in den Poren des gebildeten Gels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel aus und trocknet anschließend über-kritisch.

Anorganische Aerogele können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden.

Zum einen können SiO_2 -Aerogele beispielsweise durch saure Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Dabei entsteht ein Gel, das durch überkritische Trocknung unter Erhaltung der Struktur getrocknet werden kann. Auf dieser Trocknungstechnik basierende

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

3

Herstellungsverfahren sind z.B. aus der EP-A-0 396 076, der WO 92/03378 und der WO 95/08617 bekannt.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO_2 -Gelen, bei dem diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO_2 -Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, durch Umsetzung mit Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$ und Porositäten über 60 % erreicht werden. Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren wird ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gels können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkoholischen Lösung, die die zur Reaktion notwendige Menge Wasser enthält, mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Eine erhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung von SiO_2 -Aerogelen erreicht werden.

Dazu kann beispielsweise aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

4

einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wässrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methychlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird ausführlich in der EP-A-0 658 513 beschrieben.

In der US-A-3,015,645 wird das Hydrogel durch Zugabe einer Mineralsäure zu einer Wasserglaslösung erhalten. Nach Bildung des Hydrogels wird das Wasser im Gel gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht und danach mittels eines Silylierungsmittels, vorzugsweise einem Chloralkylsilan, silyliert und unterkritisches getrocknet.

In der DE-C-195 02 453 wird die Verwendung eines chlorfreien Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird beispielsweise ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, silikatisches Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropoxysilane ($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel stellt jedoch einen sehr hohen Kostenfaktor dar.

In der WO 95/06617 und in der DE-A-195 41 279 werden Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure-Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen offenbart.

In der WO 95/06617 werden die Kieselsäure-Aerogele durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende



WO 98/23366

PCT/EP97/06395

5

Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels, erhalten.

In der DE-A-195 41 279 werden ähnlich, wie in der WO 95/06617 beschrieben, Kieselsäure-Aerogele hergestellt und anschließend unterkritisch getrocknet.

Bei beiden Verfahren führt jedoch der Verzicht auf chlorhaltige Silylierungsmittel nur zu einem Aerogel mit über Sauerstoff gebundenen, hydrophoben Oberflächengruppen. Diese sind in einer wasserhaltigen Atmosphäre recht leicht wieder abspaltbar. Dadurch ist das beschriebene Aerogel nur kurzzeitig hydrophob.

Allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Darstellung von Aerogelen mit einer Dichte von weniger als 300 kg/m³ ist gemeinsam, daß das Wasser vor der Trocknung gegen ein organisches Lösungsmittel oder CO₂ ausgetauscht wird. Bei der überkritischen Trocknung wird zuvor das Wasser aus den Poren des Hydrogels gegen ein organisches Lösungsmittel ausgetauscht, damit das Wasser im überkritischen Zustand nicht das Netzwerk an- oder auflöst. Bei der Herstellung durch unterkritische Trocknung erfolgt vor der notwendigen Oberflächenmodifikation ebenfalls ein Austausch des Wassers im Hydrogel gegen ein organisches Lösungsmittel. Dies war und ist nach Ansicht der Fachwelt notwendig, da sich beispielsweise im Falle von Silylierungsmitteln entweder die Silylierungsmittel nicht in Wasser lösen und daher nicht über die Wasserphase, in der sich üblicherweise die Gelteilchen befinden, in das Gel eingebracht werden können, oder die Silylierungsmittel in Wasser mit dem selben bzw. mit sich selbst reagieren und damit für die Silylierung des Gels nicht mehr zur Verfügung stehen, oder ihre Reaktivität stark abnimmt.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

6

Ferner ist es möglich, organisch modifizierte Gele ohne abschließende Trocknung zum Aerogel in den unterschiedlichsten Bereichen der Technik, wie z.B. in der Chromatographie, in der Kosmetik und im Pharmabereich einzusetzen.

Wie bei der Herstellung von Aerogelen war auch bei der Herstellung von organisch modifizierten Naßgelen nach Ansicht der Fachwelt ein Austausch des Wassers in den Poren der Gele gegen ein anderes Lösungsmittel notwendig.

Der Austausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel ist jedoch in jedem Fall sowohl zeit- als auch energie- und kostenintensiv. Des weiteren sind damit hohe sicherheitstechnische Probleme verbunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen bereitzustellen, bei dem ein gängiges Mittel zur Oberflächenmodifikation verwendet, und auf einen Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) ein Hydrogel vorlegt,
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert, und
- c) das in Schritt b) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet.

Vorzugsweise wird das erhaltene Hydrogel in Schritt b) oberflächensilyliert.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform werden als Silylierungsmittel Disiloxane der Formel I und/oder Disilazane der Formel II eingesetzt.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

7

wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest bedeuten.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform werden als Silylierungsmittel Silane der Formel $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit n = 1 bis 4, eingesetzt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest bedeuten.

Unter einem Hydrogel wird in der vorliegenden Anmeldung ein Gel verstanden, das in mindestens einem Lösungsmittel dispergiert ist, wobei die flüssige Phase mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 98 Gew.-% Wasser enthält. Ein Hydrogel ist somit der Spezialfall eines Lyogels, d.h. eines Gels das eine Flüssigkeit enthält.

In Schritt b) wird das Silylierungsmittel direkt als Reaktand angeboten, ohne daß vorher ein Austausch des in den Poren enthaltenden Wassers gegen ein organisches Lösungsmittel bzw. CO₂ stattfindet.

Das Netzwerk des Hydrogels kann in jeder beliebigen organischen und/oder anorganischen Grundzusammensetzung vorliegen. Als organische Grundzusammensetzung kommen alle dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Systeme in Frage. Bevorzugt ist eine anorganische Grundzusammensetzung auf der Basis von oxidischen Silicium-, Zinn-, Aluminium-, Gallium-, Indium-, Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen, besonders bevorzugt auf der Basis von oxidischen Silicium-, Aluminium-, Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen. Ganz besonders bevorzugt ist ein silikatisches Hydrogel, das Anteile an Zirkonium-, Aluminium-, Titan-, Vanadium- und/oder



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

8

Eisenverbindungen enthalten kann, insbesondere ein rein silikatisches Hydrogel. Bei den organischen und/oder anorganischen Grund-zusammensetzungen müssen die unterschiedlichen Komponenten nicht notwendigerweise homogen verteilt sein und/oder ein durchgehendes Netzwerk bilden. Es ist auch möglich, daß einzelne Komponenten ganz oder teilweise in Form von Einschlüssen, Einzelkeimen und/oder Anlagerungen im Netzwerk vorliegen.

Im folgenden werden drei bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von Hydrogelen beschrieben, ohne dadurch jedoch die Erfindung einzuschränken.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man eine wäßrige Wasserglasiösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes, einer Mineralsäure oder einer salzauren Lösung auf einen pH-Wert < 3 bringt, die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert und das Gel mit Wasser gegebenenfalls elektrolytfrei wäscht. Die Polykondensation zum SiO_2 -Gel kann dabei sowohl in einem Schritt als auch mehrstufig erfolgen.

Als Wasserglas wird vorzugsweise Natrium- und/oder Kaliumwasserglas verwendet. Als Ionenaustauscherharz wird vorzugsweise ein saures Harz verwendet, wobei insbesondere solche geeignet sind, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Falls man salzaure Lösungen einsetzt, sind vor allem Aluminiumsalze geeignet, insbesondere Aluminiumsulfat und/oder -chlorid. Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und/oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt.

Das vorzugsweise aus den oben beschriebenen silikatischen Ausgangsverbindungen hergestellte Hydrogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn- und/oder Titanverbindungen enthalten.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

9

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkonoxide zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, wie z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie z.B. Aluminium metallisiert sind.

Die Herstellung des Hydrogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Lösung durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Diese Alterung kann vor und/oder nach einer oben beschriebenen möglichen Wäsche mit Wasser erfolgen, mit der das Gel im wesentlichen elektrolytfrei gewaschen wird.

Die Alterung geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C und insbesondere bei 80 bis 100°C, und zu einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9, und insbesondere 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden und besonders bevorzugt bis zu 3 Stunden.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das dadurch hergestellt wird, daß man aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure über die Zwischenstufe eines Kieselsäuresols ein SiO₂-Gel erhält.



WO 98/23366

PCT/RP97/06595

10

Als Wasserglaslösung wird dabei im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.-%ige (bezogen auf den SiO₂-Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.

Bevorzugt ist eine 10 bis 25 Gew.-%ige Wasserglaslösung, besonders bevorzugt eine 10 bis 18 Gew.-%ige Wasserglaslösung.

Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO₂ bis zu 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn- und/oder Titanverbindungen enthalten.

Als Säuren werden im allgemeinen 1 bis 50 Gew.-%ige Säuren verwendet, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%ige Säuren. Bevorzugte Säuren sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal- und Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden.

Neben dem eigentlichen Mischen der Wasserglaslösung und der Säure ist es darüber hinaus auch möglich zunächst einen Teil der Säure in die Wasserglaslösung zu geben, bis ein pH-Wert ≥ 8 erhalten wird und in einem weiteren Schritt den oben genannten pH-Wert des Sols einzustellen und/oder zunächst einen Teil der Wasserglaslösung in die Säure zu geben, bis der pH-Wert ≤ 4 ist und in einem weiteren Schritt den endgültigen pH-Wert einzustellen. Auf diese Weise ist es möglich, das Verhältnis der Stoffströme Wasserglaslösung/Säure über einen sehr breiten Bereich zu variieren.

Nach dem Mischen der beiden Lösungen wird vorzugsweise ein 5 bis 12 Gew.-%iges SiO₂-Gel erhalten. Besonders bevorzugt ist ein 6 bis 9 Gew.-%iges SiO₂-Gel.

Um eine möglichst gute Durchmischung der Wasserglaslösung und der Säure zu gewährleisten, bevor sich ein SiO₂-Gel ausbildet, sollten beide Lösungen vorzugsweise unabhängig voneinander eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, besonders bevorzugt zwischen 5 und 25°C und insbesondere zwischen 10 und 20°C aufweisen.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

11

Die schnelle Durchmischung der beiden Lösungen erfolgt in dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Rührkessel, Mischdüsen und statische Mischer. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren, wie z.B. Mischdüsen.

Gegebenenfalls kann bei der Herstellung gleichzeitig ein Formgebungsschritt erfolgen, z.B. durch Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Dies geschieht im allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C, insbesondere bei 80 bis 100°C und einem pH-Wert von 2,5 bis 11, vorzugsweise 5 bis 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen bis zu 12 Stunden, vorzugsweise bis zu 2 Stunden und besonders bevorzugt bis zu 30 Minuten.

Das hergestellte Gel wird vorzugsweise mit Wasser gewaschen, besonders bevorzugt solange bis das verwendete Waschwasser elektrolytfrei ist. Falls eine Alterung des Gels durchgeführt wird, kann das Waschen dabei vor, während und/oder nach der Alterung durchgeführt werden, wobei das Gel in diesem Fall vorzugsweise während oder nach der Alterung gewaschen wird. Zum Waschen kann ein Teil des Wassers durch organische Lösungsmittel ersetzt werden. Der Wassergehalt sollte jedoch vorzugsweise so hoch sein, daß die Salze in den Poren des Hydrogels nicht auskristallisieren.

Um Natrium- und/oder Kaliumionen weitestgehend zu entfernen, kann das Hydrogel vor, während und/oder nach dem Waschen mit Wasser auch mit einer Mineralsäure gewaschen werden. Bevorzugte Mineralsäuren sind dabei ebenfalls die zur Herstellung des Hydrogels als bevorzugt genannten Mineralsäuren.

Des weiteren können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel, zur Reduktion des



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

12

Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkonoxide, zugesetzt werden.

Darüber hinaus können dem Wasserglas, der Säure und/oder dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, wie z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall, wie z.B. Aluminium, metallisiert sind.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt a) ein silikatisches Hydrogel vorgelegt, das durch Hydrolyse und Polykondensation von Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) mit Wasser erhalten wird. Die Hydrolyse und Polykondensation kann dabei sowohl in einem Schritt als auch mehrstufig erfolgen. Bevorzugt ist die Hydrolyse und Polykondensation in einem Schritt.

Das Siliciumtetrachlorid kann dabei sowohl konzentriert als auch verdünnt eingesetzt werden. Zur Verdünnung sind prinzipiell alle mit Siliciumtetrachlorid mischbaren Flüssigkeiten bzw. Lösemittel geeignet. Bevorzugt sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie Wasser. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, i-Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol und Wasser. Ganz besonders bevorzugt ist Aceton, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Wasser. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden.

Ferner kann auch das zur Hydrolyse/Polykondensation benötigte Wasser mit mischbaren Lösemitteln versetzt werden. Geeignete Lösemittel sind ebenfalls die oben beschriebenen.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

13

Die Verdünnung des Siliciumtetrachlorids und/oder das zur Hydrolyse/Polykondensation benötigte Wasser sollte im allgemeinen so erfolgen, daß das nach der Reaktion gebildete Hydrogel eine SiO₂-Konzentration im Bereich von 4 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 4 bis 9 Gew.-%, aufweist.

Weiterhin können dem Wasser Säuren oder Basen zugesetzt werden. Bevorzugte Säuren hierzu sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal-, Essig-, Ameisen- und/oder Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure und Essigsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden. Als Basen werden im allgemeinen NH₄OH, NaOH, KOH und/oder Al(OH)₃ eingesetzt. Bevorzugt ist Natronlauge.

Ferner können die oben genannten Säuren oder Basen zum Teil oder auch ganz während der Hydrolyse/Polykondensationsreaktion zu dem Reaktionsgemisch zugegeben werden.

Das vorzugsweise aus dem oben beschriebenen Siliciumtetrachlorid hergestellte Hydrogel kann zusätzlich noch zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium-, Zinn- und/oder Titanverbindungen enthalten. Diese Verbindungen können dabei vor oder während der Hydrolyse/Polykondensationsreaktion den oben beschriebenen Ausgangsverbindungen zugesetzt und/oder nach der Gelbildung dem Gel zugesetzt werden.

Des weiteren können vor und/oder während der Gelherstellung Trübungsmittel als Zusatzstoffe, insbesondere IR-Trübungsmittel zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkinoxide zugesetzt werden.

Darüber hinaus können den Ausgangsmaterialien zur Erhöhung der mechanischen Stabilität des Gels Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können



WO 98/23366

PCT/EP97/06895

14

anorganische Fasern, wie z.B. Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie z.B. Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, wie z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall, wie z.B. Aluminium, metallisiert sind.

Die Herstellung des Hydrogels wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Reaktanden durchgeführt. Bevorzugt ist eine Temperatur zwischen 0°C und 50°C, besonders bevorzugt ist eine Temperatur zwischen 0°C und 30°C. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig noch ein Formgebungsschritt, wie z.B. Sprayforming, Extrusion oder Tropfenbildung, durchgeführt werden.

Das erhaltene Hydrogel kann ferner noch einer Alterung unterzogen werden. Die Alterung geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 100°C. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen bis zu 48 Stunden, vorzugsweise bis zu 24 Stunden und insbesondere bis zu 3 Stunden. Diese Alterung kann vor und/oder nach einer möglichen Wäsche des Hydrogels erfolgen. Das Hydrogel kann dabei mit den oben beschriebenen Lösemitteln gewaschen werden, um dadurch z.B. den pH-Wert in den Poren des Hydrogels zu verändern. Bevorzugt ist eine Wäsche mit Wasser.

Ist vor dem Schritt b) in den Poren des Hydrogels weniger als 50 Gew.-% Wasser, so wird mittels einer Wäsche der Wassergehalt der Poren auf mindestens 50 Gew.-% Wasser erhöht.

In Schritt b) wird das aus Schritt a) vorgelegte Hydrogel oberflächenmodifiziert, vorzugsweise oberflächensilyliert. Die Erfindung wird im folgenden anhand der Oberflächensilylierung näher beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

15

Das Silylierungsmittel kann prinzipiell in jedem Aggregatzustand vorliegen, vorzugsweise jedoch in flüssiger Form und/oder als Gas bzw. Dampf.

Wenn das Silylierungsmittel als Gas und/oder Dampf verwendet wird, liegt die Temperatur des wässrigen Hydrogels vorzugsweise zwischen 20 und 100°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 100°C und insbesondere zwischen 60 und 100°C. Auch höhere Temperaturen unter Druck sind möglich, damit ein Sieden des Wassers in den Kapillaren des Gels vermieden wird.

Wird das Silylierungsmittel als Flüssigkeit verwendet, liegt die Temperatur des wässrigen Hydrogels vorzugsweise zwischen 20 und 100°C. Auch höhere Temperaturen unter Druck sind möglich, damit ein Sieden des Wassers in den Kapillaren des Gels vermieden wird.

Wird das Silylierungsmittel als Gas und/oder Dampf verwendet, kann es während der Reaktion in einem Gasstrom oder in einer ruhenden Gasatmosphäre vorliegen.

Die Temperatur des oder der Silylierungsmittel in der Gasphase kann auch durch Druck oder einen zusätzlichen Gasstrom erhöht werden.

Das Silylierungsmittel kann in einer bevorzugten Ausführungsform auch in flüssiger Phase vorgelegt werden. Dabei kann es direkt als flüssige Phase eingesetzt werden und/oder sich durch Kondensation eines eingesetzten Gases auf der Oberfläche des Hydrogels bilden. Dabei kann die Temperatur der flüssigen Phase zwischen 0°C und dem Siedepunkt des/der Silylierungsmittels liegen. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen 20 und 100°C. Gegebenenfalls kann auch unter Druck mit höheren Temperaturen gearbeitet werden. Allgemein läuft die Oberflächensilylierung bei höheren Temperaturen beschleunigt ab.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden als Silylierungsmittel Disiloxane der Formel I und/oder Disilazane der Formel II eingesetzt,



WO 98/23366

PCT/RP97/06595

16



(I)



(II)

wobei die Reste R unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C₁-C₁₈-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten.

Bevorzugt wird das Hydrogel in Schritt b) mit einem symmetrischen Disiloxan umgesetzt, wobei unter einem symmetrischen Disiloxan ein Disiloxan zu verstehen ist, bei dem beide Si-Atome die gleichen Reste R aufweisen.

Besonders bevorzugt werden Disiloxane eingesetzt, bei denen alle Reste R gleich sind. Insbesondere verwendet man Hexamethyldisiloxan.

Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden, die mit Wasser nicht mischbar sind.

Sind die Silylierungsmittel weitgehend oder ganz wasserunlöslich, wie z.B. Hexamethyldisiloxan (HMDSO), so sind sie von der wässrigen Phase, die durch das Wasser im und aus dem Gel entsteht, leicht abzutrennen. Dies ermöglicht die einfache Rückführung überschüssiger Reagenzien. Dadurch ist es zum Beispiel durch den Einsatz von Konzentrationen im Überschuß möglich, die Silylierungszeiten zu minimieren.

Die für die eigentliche Silylierungsreaktion notwendigen Silylierungsmittel können auch aus anderen Substanzen, vorzugsweise anderen Silylierungsmitteln, generiert werden. Dies kann kurz vor und/oder während der Silylierung erfolgen. Darüber hinaus kann dies auch erst unmittelbar vor und/oder während der Reaktion an der



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

17

inneren Oberfläche des Hydrogels erfolgen. Unter dem Begriff Silylierungsmittel wird hier auch eine Mischung von Stoffen verstanden, die zur eigentlichen Silylierung notwendig sind oder prinzipiell in einem chemischen Gleichgewicht miteinander stehen. Beispielsweise kann die Mischung eine als Katalysator wirkende Säure oder Base enthalten.

Bevorzugte Säuren hierzu sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal-, Essig-, Ameisen- und/oder Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure und Essigsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden. Als Basen werden vorzugsweise NH₄OH, NaOH, KOH und/oder Al(OH)₃ eingesetzt, besonders bevorzugt ist Natronlauge. Die Säuren oder Basen können vor, während und/oder nach der Zugabe des oder der Silylierungsmittel zugegeben werden.

Die Oberflächensilylierung in Schritt b) erfolgt unter Anwesenheit von mindestens einem Silylierungsmittel sowie ggfs. mindestens einer Säure oder einer Base die bereits im Hydrogel vorliegt, wobei auch hier die oben genannten Säuren und Basen bevorzugt sind.

Die Säure oder Base kann dabei mittels jedem, dem Fachmann bekannten Verfahren, in dem wäßrigen Gel vorgelegt werden. Bevorzugt ist hier eine Wäsche mit wäßrigen Lösungen der Säuren oder Basen oder eine Behandlung mittels gasförmiger Säuren oder Basen. Besonders bevorzugt liegen die Säuren oder Basen dabei als hochkonzentrierte wäßrige Lösungen vor oder gasförmig, insbesondere als Gase.

Die Konzentrationen, die im Wasser der Naßgele vorliegen, liegen im allgemeinen im Bereich zwischen 5 Gew.-% und der maximal möglichen Konzentration, bevorzugt im Bereich zwischen 10 Gew.-% und der maximal möglichen Konzentration. Im Fall von Salzsäure sind die Konzentrationen größer 5 Gew.-%, vorzugsweise größer 10 Gew.-% und besonders bevorzugt größer 15 Gew.-%.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

18

Ferner können auch die Silylierungsmittel zusammen mit Säuren oder Basen verdampft werden und/oder in der Gasphase zusammengebracht und/oder in der flüssigen Phase gemischt werden. Eine Reaktion der Silylierungsmittel mit den Säuren oder Basen vor und/oder während der Verdampfung und/oder in der Gasphase und/oder in der flüssigen Phase ist ebenfalls möglich.

Allgemein läuft die Oberflächenmodifikation bei höheren Konzentrationen an Säuren oder Basen beschleunigt ab.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Hydrogel in dem oder den Silylierungsmitteln vorgelegt und anschließend mit mindestens einer Säure und/oder Base versetzt. Dies kann mittels jedem, dem Fachmann bekannten Verfahren, geschehen. Bevorzugt ist eine Behandlung mittels gasförmiger Säuren oder Basen.

Bevorzugte Säuren hierzu sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal-, Essig-, Ameisen- und/oder Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden. Als Basen werden vorzugsweise Ammoniak, NH_4OH , NaOH , KOH und/oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ eingesetzt, besonders bevorzugt ist Ammoniak.

Als Silylierungsmittel können grundsätzlich alle weiter oben genannten Silylierungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Silylierungsmittel sind Disiloxane, bei denen alle Reste R gleich sind. Insbesondere verwendet man Hexamethyldisiloxan.

Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden.

Während das Hydrogel mit den Säuren und/oder Basen versetzt wird, kommt es gleichzeitig zur eigentlichen Oberflächenmodifikation bzw. Silylierungsreaktion.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

19

Die Konzentrationen an Säuren oder Basen, die im Wasser der Naßgele dabei erreicht werden, liegen im allgemeinen im Bereich zwischen 5 Gew.-% und der maximal möglichen Konzentration, bevorzugt im Bereich zwischen 10 Gew.-% und der maximal möglichen Konzentration. Im Fall von Salzsäure sind die Konzentrationen größer 5 Gew.-%, vorzugsweise größer 10 Gew.-% und besonders bevorzugt größer 15 Gew.-%.

Im Falle von gasförmigen Säuren oder Basen kann es während des Lösevorganges in dem Wasser des Hydrogels zur Entwicklung von Lösegärme kommen. Bevorzugt führt dies zu einer mehr oder weniger starken Erwärmung des Systems. Bevorzugt hat dies eine beschleunigende Wirkung auf die Oberflächenmodifizierungsreaktion bzw. Silylierungsreaktion.

Allgemein läuft, insbesondere auch bei der beschriebenen bevorzugten Ausführungsform, die Oberflächenmodifikation bei höheren Konzentrationen an Säuren oder Basen beschleunigt ab.

Dabei ist es möglich, daß durch die Reaktion des oder der Silylierungsmittel mit der Säure oder Base im und/oder außerhalb des Hydrogels eine Verbindung gebildet wird, die ihrerseits mit der inneren Oberfläche des Gels reagieren kann, gegebenenfalls sogar beschleunigend oder autokatalysiert.

Am Beispiel von Hexamethyldisiloxan soll dies kurz erläutert werden, ohne jedoch die Erfindung einzuschränken.

Das wasserunlösliche Hexamethyldisiloxan kann sowohl mit der inneren Oberfläche der Naßgele wie auch z.B. mit HCl im Wasser der Poren des Hydrogels reagieren. Bei der Reaktion mit HCl entsteht Trimethylchlorsilan und Wasser. Das entstehende Trimethylchlorsilan ist nun seinerseits, sowohl im Wasser der Poren als auch im Hexamethyldisiloxan löslich. Es kann einerseits in die Wasserphase hineindiffundieren und mit der inneren Oberfläche des Hydrogels und/oder mit dem



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

20

Wasser in den Poren reagieren, sowie andererseits ins Hexamethyldisiloxan diffundieren und ebenfalls mit der inneren Oberfläche des Hydrogels reagieren. Dadurch erhöht sich die Konzentration an reaktiven Molekülen in der Wasserphase und im Hexamethyl-disiloxan und die weiter im Inneren der Poren gelegene innere Oberfläche kann schneller vom Silylierungsmittel erreicht werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Silylierungsmittel Silane der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 4 , vorzugsweise $n = 1$ bis 3 , eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, je ein Wasserstoffatom oder ein nicht reaktiver, organischer, linearer, verzweigter, cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, vorzugsweise C_1-C_{15} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeuten. Bevorzugt verwendet man Trimethylchlorsilan. Auch Isopropenoxy silane sowie Silazane sind geeignet.

Die für die eigentliche Silylierungsreaktion notwendigen Silylierungsmittel können auch aus anderen Substanzen, vorzugsweise anderen Silylierungsmitteln, generiert werden. Dies kann kurz vor und/oder während der Silylierung erfolgen. Darüber hinaus kann dies auch erst unmittelbar vor und/oder während der Reaktion an der inneren Oberfläche des Hydrogels erfolgen. Unter dem Begriff Silylierungsmittel wird hier auch eine Mischung von Stoffen verstanden, die zur eigentlichen Silylierung notwendig sind oder prinzipiell in einem chemischen Gleichgewicht miteinander stehen. Beispielsweise kann die Mischung eine als Katalysator wirkende Säure oder Base enthalten.

Bevorzugte Säuren hierzu sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß-, Oxal-, Essig-, Ameisen- und/oder Salzsäure. Besonders bevorzugt ist Salzsäure und Essigsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Salzsäure. Es können aber auch Mischungen der entsprechenden Säuren eingesetzt werden. Als Basen werden im allgemeinen NH_4OH ,



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

21

NaOH, KOH und/oder Al(OH)₃ eingesetzt, bevorzugt ist Netronlauge. Die Säuren oder Basen können vor, während und/oder nach der Zugabe des oder der Silylierungsmittel zugegeben werden. Dabei können die Silylierungsmittel zusammen mit den Säuren oder Basen verdampft werden und/oder in der Gasphase zusammengebracht und/oder in der flüssigen Phase gemischt werden. Eine Reaktion der Silylierungsmittel mit den Säuren oder Basen vor und/oder während der Verdampfung und/oder in der Gasphase und/oder in der flüssigen Phase ist ebenfalls möglich. Es ist aber auch möglich, die Säuren oder Basen im Wasser des Hydrogels zu lösen.

Darüber hinaus kann die Silylierung gegebenenfalls mittels spezieller Substanzen bzw. Katalysatoren, beschleunigt bzw. katalysiert werden, beispielsweise mittels mindestens einer Säure oder Base, die im wäßrigen Gel vorliegen. Als Säuren oder Basen sind dabei bevorzugt die weiter oben ebenfalls als bevorzugt erwähnten. Die Säure oder Base kann dabei mittels jedem, dem Fachmann bekannten Verfahren, in dem wäßrigen Gel vorgelegt werden. Bevorzugt ist hier eine Wäsche mit wäßrigen Lösungen der Säuren oder Basen oder eine Behandlung mittels gasförmiger Säuren oder Basen. Besonders bevorzugt liegen die Säuren oder Basen dabei als hochkonzentrierte wäßrige Lösungen vor oder gasförmig, insbesondere als Gase.

Die Konzentrationen der Säuren oder Basen, die im Wasser der Naßgels vorliegen, liegen im allgemeinen im Bereich zwischen 0 Gew.-% und der maximal möglichen Konzentration. Im Fall von Salzsäure sind die Konzentrationen größer 1 Gew.-%, bevorzugt größer 5 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer 15 Gew.-%.

Darüber hinaus ist es möglich, daß durch die Reaktion des oder der Silylierungsmittel mit der inneren Oberfläche des Gels und/oder des Wassers im Gel eine Verbindung gebildet wird, wie z.B. eine Säure oder Base, die die weitere Reaktion des oder der Silylierungsmittel beschleunigt oder autokatalysiert.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

22

Am Beispiel von Trimethylchlorsilan soll dies kurz erläutert werden, ohne jedoch die Erfindung einzuschränken.

Trimethylchlorsilan kann sowohl mit der inneren Oberfläche der Naßgele wie auch mit dem Wasser in den Poren der Naßgele reagieren. Bei der Reaktion mit der inneren Oberfläche entsteht als Nebenprodukt HCl. Bei der Reaktion mit Wasser entsteht Hexamethyldisiloxan und HCl. Die entstehende HCl, die in dem verbleibenden Wasser dissoziiert vorliegt, kann nun die weitere Reaktion mit der inneren Oberfläche beschleunigen und darüber hinaus gebildetes Hexamethyldisiloxan wieder zu Trimethylchlorsilan spalten. Dadurch erhöht sich die Konzentration an reaktiven Molekülen.

Spalten die verwendeten Silylierungsmittel bei der Reaktion mit der inneren Oberfläche der Gele Anionen ab, die zur Bildung von Säuren oder Basen führen, so führt dies zu einer Erhöhung der Säure- bzw. Basenkonzentration im Naßgel.

Weiterhin ist ein Trocknen der äußeren Oberfläche der Naßgeipartikel vor der eigentlichen Silylierung möglich. Dies kann nach allen dem Fachmann bekannten Trocknungsmethoden erfolgen, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 200°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Bevorzugt ist eine Trocknung der äußeren Oberfläche mittels mindestens einem Gas. Dabei sind alle chemisch inerten Gase bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Stickstoff und Argon, insbesondere Stickstoff.

Weiterhin kann diese Trocknung auch mit mindestens einem Gas erfolgen, das durch Adsorption oder Reaktion mit dem Wasser in den Poren zu einer pH-Wert-Änderung in den Poren des Naßgels führt, wie z.B. Salzsäure oder Ammoniak. Bevorzugt sind hier Gase, die zu pH-Werten kleiner 7 führen. Besonders bevorzugt



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

23

ist HCl-Gas. Es können aber auch Mischungen mit chemisch inerten Gasen verwendet werden.

Erwärmt sich das Naßgel dabei, so kann es zu einem Sieden in den Poren kommen. Dies kann gegebenenfalls durch geeignete Methoden, wie z.B. Kühlen oder höheren Druck, vermieden werden.

Bei der Verwendung von z.B. HCl-Gas kommt es zu einem Schrumpfen des Naßgels im Bereich von 0 bis 40 Vol.-%, bevorzugt 0 bis 30 Vol.-% und besonders bevorzugt von 5 bis 20 Vol.-%. Dadurch wird die Menge an Wasser bzw. organischen Substanzen, die sich vor und/oder während und/oder nach der Silylierung und/oder vor der späteren Trocknung in den Poren befinden bezüglich der Ausgangsmenge reduziert, was eine Verringerung der zu verwendenden Menge an Substanzen vor und/oder während und/oder nach der Silylierung bedeutet und bei der anschließenden Trocknung zu einer Verringerung des zu verdampfenden Lösungsmittels aus den Poren führt, wodurch sich der Aufwand beispielsweise hinsichtlich Gerätegröße und Energie deutlich reduziert.

Die Trocknung der äußeren Oberfläche der Naßgelpartikel kann darüber hinaus auch durch Verdrängung des Wassers mittels eines im wesentlichen wasserunlöslichen Silylierungsmittels, wie z.B. Hexamethyldisiloxan (HMDSO), erfolgen.

Zusätzlich zum Silylierungsmittel kann auch mindestens ein Trägergas bzw. Trägergasstrom verwendet werden. Bevorzugt sind dabei chemisch inerte Gase. Besonders bevorzugt ist Stickstoff und Argon, insbesondere Stickstoff. Die Temperaturen des Trägergases liegen dabei im allgemeinen zwischen 20 und 400°C.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

24

Die Silylierung wird so lange durchgeführt, bis der gewünschte Belegungsgrad der inneren Oberfläche des Hydrogels erreicht ist. Maximal können jedoch nur alle chemisch erreichbaren Oberflächengruppen modifiziert werden.

Ferner kann durch die Wahl der Parameter Temperatur im und um das Gel, Temperatur, Konzentration und Art des oder der Silylierungsmittel und der Strömungsgeschwindigkeit sowie gegebenenfalls der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit des oder der Träergase, der Grad des Austausches des Wassers in den Poren gegen das oder die Silylierungsmittel sowie der Grad der Trocknung während der Silylierung eingestellt werden.

Durch eine längere Silylierung kann ein vollständiger oder teilweiser Austausch des Wassers in den Poren des Gels gegen das oder die Silylierungsmittel erfolgen.

Wird die Silylierung beispielsweise so durchgeführt, daß ein Teil des Wassers in den Poren des Hydrogels mit dem verwendeten Silylierungsmittel (z.B. Trimethylchlor silan) zu einer wasserunlöslichen Verbindung (z.B. Hexamethyldisiloxan) reagiert, so wird durch das Molvolumen der gebildeten Verbindung notwendigerweise mindestens ein Teil des Wassers aus den Poren verdrängt.

Dies führt während der Silylierung der inneren Oberfläche des Netzwerkes zu einem teilweisen oder vollständigen Austausch der Flüssigkeit in den Poren des Hydrogels durch ein wasserunlösliches Medium. Diese wasserunlöslichen Medien sind von der wäßrigen Phase, die durch das Wasser im und aus dem Gel entsteht, leicht abzutrennen. Dies ermöglicht die einfache Rückführung überschüssiger Reagenzien. Dadurch ist es z.B. durch den Einsatz von Konzentrationen im Überschuß möglich, die Silylierungszeiten zu minimieren.

Die durch die Reaktion des Wassers im Hydrogel mit dem oder den Silylierungsmitteln gebildeten Substanzen können gegebenenfalls auf einfacherem



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

25

Wege wieder zu einem oder mehreren Silylierungsmitteln recycelt werden. Dies soll am Beispiel TMCS als Silylierungsmittel kurz erläutert werden.

TMCS reagiert mit dem Wasser im Hydrogel unter Bildung von HMDSO und HCl. HMDSO und HCl können nach Abtrennung unter geeigneten Bedingungen wieder zu TMCS und Wasser reagieren.

Der Vorteil ist eine Verringerung von anfallenden Reststoffen im vorliegenden Verfahren.

Vor Schritt c) kann das silylierte Gel gegebenenfalls noch mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt < 0,1 Gew.-%) und der Wassergehalt des Gels vorzugsweise < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 3 Gew.-% und insbesondere < 1 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, Pentan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden.

Ferner kann das Gel mit den verwendeten Silylierungsmitteln gewaschen werden. Bevorzugt ist hier Trimethylchlorsilan, Trimethylsiloxan, Hexamethyldisilazan und Hexamethyldisiloxan. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan. Es können aber auch Gemische der genannten Silylierungsmittel verwendet werden.

Grundsätzlich ist es für die anschließende, vorzugsweise unterkritische Trocknung günstig, wenn in den Poren des Gels ganz oder teilweise Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische enthalten sind, die eine niedrige Oberflächenspannung aufweisen. Bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan.



WO 98/23366

PCT/EP97/06395

26

In Schritt c) wird das silylierte und gegebenenfalls gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von -30 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 150°C, sowie Drücken vorzugsweise von 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, beispielsweise durch Strahlungs-, Konvektions- und/oder Kontakttrocknung. Die Trocknung wird vorzugsweise so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist. Die bei der Trocknung erhaltenen Aerogele sind je nach Modifizierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist dauerhaft.

Das in Schritt b) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, ist aber mit erhöhtem Aufwand verbunden.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Silylierung im Schritt b) noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies kann dadurch geschehen, daß man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Orthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, vorzugsweise ein Alkyl- und/oder Arylorthosilikat, wobei n = 2 bis 4 ist und R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wäßrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Oberraschend wurde gefunden, daß in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Schritt b) die Oberflächenmodifizierung bzw. -silylierung unter Anwesenheit von mindestens einer ionischen und/oder nichtionischen Verbindung im Naßgel erfolgen kann. Bevorzugte gelöste ionische Verbindungen sind z.B. Natriumchlorid,



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

27

Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat oder Aluminiumnitrat. Besonders bevorzugt sind Salze, die bei der Umsetzung von Wasserglas mit mindestens einer Mineralsäure entstehen, wie z.B. Natriumchlorid. Die Konzentrationen liegen dabei im allgemeinen zwischen 0 Gew.-% und einer gesättigten Lösung, bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und einer halbgesättigten Lösung, besonders bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und 10 Gew.-%.

Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind z.B. Ruß, Titanoxide, Eisenoxide und/oder Zirkonoxide.

Im folgenden wird diese Verfahrensvariante anhand von gelöstem Natriumchlorid in den Poren des Hydrogels beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Die Konzentrationen des im Wasser in den Gelporen gelösten Natriumchlorids liegen dabei allgemein zwischen 0 Gew.-% und einer gesättigten Lösung, bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und einer 20 Gew.-%igen Lösung, besonders bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und einer 10 Gew.-%igen Lösung, insbesondere zwischen 0 Gew.-% und einer 8 Gew.-%igen Lösung.

Die Oberflächensilylierung im Schritt b) erfolgt wie weiter oben beschrieben. Je nach genauer Versuchsführung kann es zu einem teilweisen Auskristallisieren von Natriumchlorid außerhalb und/oder innerhalb des Naßgels kommen.

Das außerhalb vom Naßgel auskristallisierende Salz kann nach dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. Filtration, vom Gel getrennt werden. Dabei kann das silylierte Gel gegebenenfalls noch mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden, bis das außerhalb vom Naßgel auskristallisierte Natriumchlorid im wesentlichen entfernt ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Wasser verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran,



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

28

Essigsäureethylester und Wasser. Besonders bevorzugt ist Wasser. Das Wasser kann auch Salze enthalten, bevorzugt sind solche Salze, die auch vom Aerogel gewaschen werden sollen. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden.

Ferner kann das Gel mit den verwendeten Silylierungsmitteln gewaschen werden. Bevorzugt ist hier Trimethylchlorsilan, Trimethylsiloxan, Hexamethyldisilazan und Hexamethyldisiloxan. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldisiloxan. Es können aber auch Gemische der genannten Silylierungsmittel verwendet werden.

Weiterhin ist zur Entfernung von auskristallisiertem Natriumchlorid von der äußeren Oberfläche der Gelpartikel während und/oder nach der Silylierung Ultraschall geeignet.

Wenn es zu einer teilweisen Auskristallisation von Natriumchlorid innerhalb des Gels kommt, so führt dies üblicherweise vor, während und/oder nach der Trocknung nicht zu einer Zerstörung der Gelpartikel auf makroskopischer Ebene.

Ferner sind die vorhandenen Natriumchloratkristalle bevorzugt in einer inneren Schale und/oder im Kernbereich der Aerogel-Partikel lokalisiert. Auffallend ist weiterhin, daß sich im äußeren Bereich der Aerogel-Partikel keine NaCl Kristalle befinden (Figur 1).

In Figur 1 stellen die hellen Bereiche kugelförmige Aerogelmonolithe dar, in welchen die NaCl-Kristalle in dunkler Form erscheinen (Lichtmikroskopische Aufnahme; Maßstab 1 cm entspricht 200 µm).

Betrachtet man die NaCl Kristalle in Aerogel-Monolithen mittels eines rasterelektronischen Mikroskops (REM), so erkennt man deutlich deren dendritische Form und Struktur (Figur 2) in einer Größenordnung von etwa 20 bis 200 µm (Maßstab: 1 cm entspricht 50 µm). Eine Untersuchung mittels Scanning



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

29

Transmission Electron Microscopy (STEM) in Kombination mit energiedispersen X-ray Analyse (EDX) zeigt, daß keine SiO₂ Partikel in die Kristalle eingebaut sind. Da sich dendritische Kristallformen im allgemeinen nur ausbilden, wenn das Kristallwachstum in seiner räumlichen Ausbreitung nicht gestört wird, muß angenommen werden, daß während der Kristallisation entsprechend große Poren vorgelegen haben. Diese Poren sind aber im getrockneten oberflächensilylierten Aerogel nur indirekt durch das Vorhandensein solcher Kristalle nachweisbar. Wird die Silylierung ohne gelöstes NaCl im Naßgel durchgeführt, so können solche Poren nicht nachgewiesen werden. Ferner können solche Poren auch im Naßgel nicht nachgewiesen werden. Poren dieser Größe scheinen sich also im Verlaufe der Silylierung reversibel zu bilden, wenn keine Salze auskristallisieren können. Kristallisieren Salze aus, ist die Ausbildung solcher Poren nicht reversibel.

Eine Ausbildung solch großer Poren (bis mehrere hundert µm groß) kann den normalerweise sehr langsamen Austausch von Stoffen in den nur wenige Nanometer großen Poren der Naßgels stark beschleunigen. Dadurch ist eine deutlich schnellere Silylierung und ein deutlich schnellerer Lösemittelaustausch, als aus dem Stand der Technik bekannt, möglich.

Darüber hinaus kann durch die Konzentration an Natriumchlorid im Naßgel die innere Oberfläche reduziert werden. Dies führt insgesamt zu einer Reduzierung der organischen Oberflächengruppen pro Masse oder Volumen Aerogel, ohne daß damit jedoch notwendigerweise eine Reduzierung des Belegungsgrades einhergehen muß (siehe Tabelle 1, Beispiel 7d, Versuch 1 bis 8).

Nach der Trocknung wie im Schritt c) beschrieben, erhält man Aerogele mit einem Natriumchloridgehalt zwischen 0 Gew.-% und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0 Gew.-% und 10 Gew.-%.

Darüber hinaus sind die Aerogel-Partikel je nach Silyierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist dauerhaft.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

30

Die nach den oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aerogele sind je nach Modifizierungsgrad ganz oder teilweise hydrophob. Die Hydrophobizität ist dauerhaft. Die erhaltenen Aerogele tragen verfahrensbedingt auf ihrer inneren Oberfläche nur Si-R und/oder Si-OH-Gruppen, jedoch keine Si-OR-Gruppen.

Die oben beschriebenen Hydrogele haben verfahrensgemäß auf ihrer inneren Oberfläche Si-OH-Gruppen. Durch die besonders bevorzugte erfindungsgemäße organische Modifizierung mittels Trialkylchlorsilanen und/oder Hexalkyldisiloxanen erfolgt eine vollständige oder teilweise Umsetzung der Si-OH Gruppen auf der inneren Oberfläche zu Si-O-Si(R)₃-Gruppen. Da während des gesamten Verfahrens, im Gegensatz zum Stand der Technik, das Naßgel nicht mit reaktiven Lösungsmitteln wie z.B. Alkoholen (Methanol, Ethanol, Isopropanol, etc.), Ketonen (Aceton, etc.), Ethern (Dimethoxyethan, etc.) oder Tetrahydrofuran in Berührung kommt, ist eine Bildung von Si-OR-Gruppen auf der inneren Oberfläche der Gele nicht möglich.

Die Gegenwart von organischen Lösungsmitteln während der eigentlichen Silylierung führt zu einer Anlagerung von organischem Lösungsmittel an die reaktionsfähigen OH-Gruppen des Gels. Dies verhindert eine mögliche vollständige Umsetzung der OH-Gruppen mit dem jeweiligen Silylierungsmittel.

Wird, wie in der vorliegenden Erfindung, auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln vollständig verzichtet, können alle für das verwendete Silylierungsmittel räumlich erreichbaren Si-OH Gruppen mit dem Silylierungsmittel reagieren. Dadurch kann ein sehr hoher Belegungsgrad der inneren Oberfläche, der nahe dem theoretisch möglichen Belegungsgrad liegt, erreicht werden. Dies kann ebenfalls dadurch unterstützt werden, daß die hier beschriebenen Methoden der Silylierung es im Gegensatz zum Stand der Technik ermöglichen, einen großen Überschuß an reaktivem Silylierungsmittel in den Poren des Hydrogels vorzulegen.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

31

Dadurch kann das Gleichgewicht der Silylierungsreaktion ganz auf die Seite der modifizierten Oberfläche verschoben werden.

Unter dem Belegungsgrad wird in dieser Anmeldung die Anzahl an organischen Oberflächengruppen pro Quadratnanometer innerer Oberfläche der Aerogele verstanden.

Im weiteren Verlauf wird der Belegungsgrad am Beispiel der mit Trimethylsilylgruppen modifizierten Aerogele beschrieben, ohne dadurch jedoch eingeschränkt zu werden.

Bei der Oberflächenmodifikation von porösen SiO_2 -Materialien mit Trimethylchlorsilan kann sich bei ebener Oberfläche theoretisch maximal ein Belegungsgrad mit Trimethylsilylgruppen (TMS) von $2,8 \text{ nm}^{-2}$ ergeben. Dies lässt sich aus dem sterischen Anspruch der TMS Einheiten, der in der Literatur als „umbrella effect“ beschrieben wird, errechnen. Aus den Si-C- ($0,189 \text{ nm}$) und den C-H- ($0,108 \text{ nm}$) Bindungslängen sowie dem van der Waals Radius des TMS-Moleküls ergibt sich ein Platzbedarf von etwa $0,36 \text{ nm}^2$ pro TMS-Molekül. Dies entspricht umgerechnet dem Belegungsgrad von $2,8 \text{ TMS-Molekülen pro nm}^2$ (W. Urbanlak, F. Janowski, B. Marciniec, F. Wolf, React.Kinet. Catal. Lett. 1987, 34, 129; K.K. Unger, Journal of Chromatography Library 1979, 16, 64; E. V. Broun, A. Ya. Korolev, L. M. Vinogradova, R. V. Artamonova, T. V. Men'kova, Russ. J. Phys. Chem. 1970, 44, 442.)

In der Tabelle 1 sind die Belegungsgrade für Aerogele aufgelistet, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden.

In der Tabelle 2 sind die Belegungsgrade für Aerogele aufgelistet, die nach dem aus Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt wurden.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

32

Die Belegungsgrade sind dabei mittels der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Belegungsgrad} = ([C] / [\text{BET}]) * K; \text{Einheit: } [\text{nm}^{-2}]$$

$$K = 6.022 \cdot 10^{23} / 100 \cdot 12 \cdot 3 \cdot 10^{18} = 167.28; \text{Einheit: } [\text{g}^{-1}]$$

[C]: C-Gehalt in Gew.-%

[BET]: BET-Oberfläche; Einheit: $[\text{m}^2/\text{g}]$

Aufgrund der verwendeten Meßmethoden sind die Werte für die Belegungsgrade mit Fehlern von maximal 10% behaftet.

WO 98/23366

PCT/EP97/06695

Tabelle 1

Belegungsgrade für erfindungsgemäß hergestellte Aerogele

Beispiel	C-	BET-	Belegungs-	NaCl-
	Gehalt [Gew.-%]	Oberfläche [m ² /g]	grad [nm ⁻²]	Gehalt [Gew.-%]
2n	12.4	684	3.0	—
3c	11.7	683	2.9	—
4f	11.5	730	2.6	—
5a, Vers. 1	12	732	2.7	—
5a, Vers. 2	11.7	683	2.9	—
5a, Vers. 3	11.8	701	2.8	—
5b	12.0	732	2.7	—
7a, Vers. 1	10.4	814	2.8	7.1
7a, Vers. 2	9.4	560	2.8	6.9
7a, Vers. 3	8.9	568	2.6	6.9
7b	9.3	587	2.7	4.3
7c	9.0	558	2.7	6.4
7d, Vers. 1	9.2	549	2.8	8.4
7d, Vers. 2	7.1	422	2.8	18.0
7d, Vers. 3	6.9	431	2.7	11.4
7d, Vers. 4	7.8	431	3.0	12.8
7d, Vers. 5	6.8	425	2.7	18.6
7d, Vers. 6	7.3	431	2.8	16.3
7d, Vers. 7	7.0	405	2.9	20.1
7d, Vers. 8	9.6	570	2.8	5.6
8, Vers. 1	11.7	684	2.9	—
8, Vers. 2	11.0	606	3.0	—
8, Vers. 3	11.7	695	2.8	—
8, Vers. 4	11.0	630	2.9	—
9a	12.0	673	3.0	—
9b	9.5	488	3.3	—



WO 98/23366

PCT/KP97/06995

Tabelle 2

Belegungsgrade für nach dem Stand der Technik hergestellten Aerogele

Vergleichs- beispiel	C- Gehalt [Gew.-%]	BET-Ober- fläche [m ² /g]	Belegungs- grad [nm ⁻²]
1	5.9	416	2.4
2, Vers. 1	9.6	689	2.3
2, Vers. 2	8.5	602	2.4
3, Vers. 1	6.9	719	1.6
3, Vers. 2	3.9	374	1.7
3, Vers. 3	4.0	375	1.8
3, Vers. 4	4.9	442	1.9
3, Vers. 5	7.0	615	1.9
3, Vers. 6	5.8	653	1.5
4, Vers. 1	4.3	365	2.0
4, Vers. 2	5.8	437	2.2
4, Vers. 3	4.3	363	2.0
4, Vers. 4	6.5	503	2.2
4, Vers. 5	5.7	489	2.0
4, Vers. 6	5.0	440	1.9
4, Vers. 7	4.6	414	1.9
4, Vers. 8	3.7	375	1.7
4, Vers. 9	4.0	366	1.8
4, Vers. 10	4.5	357	2.1
4, Vers. 11	4.9	407	2.0
4, Vers. 12	4.8	404	1.9
4, Vers. 13	5.6	442	2.1
4, Vers. 14	4.9	420	2.0
4, Vers. 15	5.7	419	2.3
4, Vers. 16	5.6	409	2.3
4, Vers. 17	5.6	435	2.2
4, Vers. 18	4.6	391	2.0
4, Vers. 19	7.1	536	2.2
4, Vers. 20	2.7	721	0.6

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

35

4, Vers. 21	5.9	546	1.8
4, Vers. 22	5.2	407	2.1
4, Vers. 23	6.4	451	2.4
4, Vers. 24	5.6	427	2.2
4, Vers. 25	5.7	417	2.3
4, Vers. 26	5.3	392	2.3
5	10.7	771	2.3

Die innere Oberfläche wird dabei mittels Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmert und Teller (BET) bestimmt. Da die BET Methode je nach Meßparametern zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, muß die Oberfläche nach einer festgelegten Methode bestimmt werden. Alle in der vorliegenden Schrift angegebenen BET Oberflächen sind wie folgt bestimmt worden.

Die BET Meßwerte wurden mittels einem BET-Meßgerät ASAP 2010 der Firma Micrometrics nach dem Mehrpunkt BET-Meßverfahren DIN 66131 bestimmt. Die verwendete Probenmenge betrug ca. 0,2 g Aerogel. Zur Probenvorbereitung wurden die Aerogele bei 110°C mindestens 17 Stunden unter Vakuum (10^{-2} bis 10^{-3} mbar) entgast. Die Messung erfolgte bei 77° Kelvin, der Temperatur von flüssigem Stickstoff. Die spezifische Oberfläche wurde aus 5 Meßpunkten innerhalb des relativen Druckbereiches (P/P_0) von 0,05 bis 0,25 der Adsorptionsisotherme bestimmt. Dabei wurde als Platzbedarf für ein N₂-Molekül 0,162 nm² angenommen. Die Meßpunkte wurden bei relativen Drücken von 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 und 0,25 aufgenommen, wenn die Druckschwankungen des Gleichgewichtdruckes maximal \pm 2% betragen. Die verwendete Meßmethode zur Bestimmung der inneren Oberfläche nach BET ergab bei einer standardisierten Probe einen maximalen Fehler von 5% (Zertifiziertes Referenzmaterial, Aluminiumoxid Typ 150, CRM, BAM-PM-104, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin).

Als Ergebnis kann man einen deutlich höheren Belegungsgrad im Bereich von 2,6 bis 3,3 TMS Einheiten pro nm² für die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

36

feststellen (siehe Tabelle1). Die nach dem Stand der Technik erreichbaren Belegungsgrade liegen im Bereich von 0,6 bis 2,4.

Die erfindungsgemäßen Aerogele finden insbesondere Verwendung als Wärmeisolationsmaterialien.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Lyogelen bereitzustellen, bei dem man ein gängiges Mittel zur Oberflächenmodifikation verwendet, und auf einen Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen ein anderes Lösungsmittel verzichtet werden kann.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Lyogelen, bei dem man

- a) ein Hydrogel vorlegt und
- b) das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächenmodifiziert.

Vorzugswise wird das in Schritt a) erhaltene Hydrogel oberflächensilyliert.

Die oben zur Herstellung von Aerogelen beschriebene Trocknung der Gele entfällt bei der Herstellung der entsprechenden Lyogele.

Die hergestellten Lyogele weisen die gleichen Merkmale bezüglich ihrer inneren Oberfläche, ihrer Hydrophobizität und ihrem Belegungsgrad auf wie die getrockneten Aerogele. Unterschiede bestehen lediglich hinsichtlich des in den Poren befindlichen Mediums.

Das nach der Oberflächenmodifikation bzw. -silylierung in den Poren befindliche Medium kann gegen ein beliebiges anderes Medium ausgetauscht werden. Bevorzugt ist ein hydrophiles Medium wie z.B. Ethanol oder Wasser. Besonders bevorzugt ist Wasser. Dies kann z.B. im Falle von Wasser wie folgt geschehen.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

37

Das ursprüngliche Medium in den Poren wird bei Mischbarkeit mit Wasser direkt oder bei geringer Mischbarkeit bzw. Unmischbarkeit mit Wasser mit Hilfe eines Lösungsmittels, wie z.B. Alkohole, gegen Wasser ganz oder teilweise ausgetauscht. Dies ist selbstverständlich auch mit auf anderem Wege oberflächenmodifizierten Lyogelen möglich.

Bevorzugt ist eine Wasserkonzentration in den Poren der Lyogele zwischen 50 und 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

Dadurch ergeben sich z.B. hydrophobe, wasserhaltige Naßgеле für verschiedenste Anwendungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Aerogelen wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung werden tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.- % SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen.

- a) 100 g Hydrogel werden mit etwas wäßriger HCl leicht angesäuert (etwa 5 Gew.-%ige HCl im Wasser des Hydrogels) und mit 200 g Hexamethyldisiloxan und 50 g Ethanol als Lösungsvermittler versetzt. Nach 5 Stunden röhren bei Raumtemperatur wurden 30 ml wäßrige Phase abgetrennt. Nach weiteren 24 Stunden röhren bei Raumtemperatur konnten



noch einmal 10 ml wäßrige Phase abgetrennt werden. Nach Zugabe von weiteren 20 ml Ethanol als Lösungsmittel und 3 Tage röhren bei Raumtemperatur konnten noch einmal 45 ml wäßrige Phase abgetrennt werden. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,14 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 665 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,016 W/mK.

- b) 100 g Hydrogel werden mit etwas wäßriger HCl leicht angesäuert (etwa 2 Gew.-%ige HCl im Wasser des Hydrogels) und mit 200 g Hexamethyldisiloxan (HMDSO) versetzt. Nach 10 Tagen bei Raumtemperatur bildet sich eine wäßrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,015 W/mK.

Beispiel 2

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO₂-Gehalt von 6 Gew.-% und Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styrodivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

- a) 150 g Hydrogel werden mit konzentrierter wäßriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen mit 10 Gew.-%iger HCl versetzt ist. Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das auf 80°C erhitze Naßgel (150 g) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 677 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,016 W/mK.
- b) 150 g Hydrogel werden mit konzentrierter wäßriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen mit 10 Gew.-%iger HCl versetzt ist. Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) zum Sieden erhitzt und in ungefähr 30 Minuten über das auf 80°C erhitze Naßgel (150 g) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,14 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 654 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,015 W/mK
- c) 150 g Hydrogel werden mit konzentrierter wäßriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen mit 15 Gew.-%iger HCl versetzt ist. Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) zum Sieden erhitzt und in ungefähr 30 Minuten über das auf 80°C erhitze Naßgel (150 g) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 689 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,013 W/mK
- d) 150 g Hydrogel werden mit konzentrierter Essigsäure solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen mit etwa 15 Gew.-%iger Essigsäure versetzt ist. Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO)



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

40

zum Sieden erhitzt und in ungefähr 30 Minuten über das auf 80°C erhitzte Naßgel (150 g) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,14 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 644 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,015 W/mK.

- e) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über ein 80°C heißes Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.
- f) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 670 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- g) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 10 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,16 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 625 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.



- h) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 10 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,135 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 672 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- i) Zur Silylierung wird in einem Kolben 1l Trimethylchlorsilan (TMCS) zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 685 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- j) Zur Silylierung wird in einem Kolben 1l Trimethylchlorsilan (TMCS) zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gas über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,115 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 615 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- k) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte Essigsäure zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 635 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,014 W/mK.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

42

- I) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte Essigsäure zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,135 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 673 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- m) Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Trimethylsiloxan (Me_3SiOH) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und das dabei entstehende Gasgemisch mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 645 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,015 W/mK.
- n) 424g einer auf 10°C gekühlten 7,5 %igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ Verhältnis von 1 : 3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen.
Zur Silylierung werden in einem Kolben 1l Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und 100 ml konzentrierte HCl-Lösung zum Sieden erhitzt und mit Hilfe eines heißen Stickstoffstromes (50 l/h, 100°C) in ungefähr 30 Minuten über das 80°C heiße Naßgel (150 ml) geleitet. Anschließend erfolgt die Trocknung des Gels in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

43

Ergebnis:

	Versuch 1
Dichte [kg/m ³]	124
C-Gehalt [Gew.-%]	12,4
BET Oberfläche [m ² /g]	684
Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	14

Beispiel 3

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5 %igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O : SiO₂ Verhältnis von 1 : 3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen.

- a) 100 g Hydrogel werden mit konzentrierter wässriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen eine 10 Gew.-%ige HCl ist. Zur Silylierung wird das Hydrogel mit 250 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 4 Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei bildet sich eine wässrige Phase von etwa 90 g unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,013 W/mK.

- b) 100 g Hydrogel werden mit konzentrierter wässriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen eine 15 Gew.-%ige HCl ist. Zur Silylierung wird das Hydrogel mit 250 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei bildet sich eine wässrige Phase von etwa 100 g unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

44

entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,11 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 678 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,013 W/mK.

- c) 100 g Hydrogel werden mit konzentrierter wässriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen eine 20 Gew.-%ige HCl ist. Zur Silylierung wird das Hydrogel mit 250 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 1,5 Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei bildet sich eine wässrige Phase von etwa 100 g unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch 1	
Dichte [kg/m ³]	126
C-Gehalt [Gew.-%]	11,7
BET Oberfläche [m ² /g]	683
Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	13,5

- d) 100 g Hydrogel werden mit konzentrierter wässriger HCl solange gewaschen, bis das Wasser in den Gelporen eine 20 Gew.-%ige HCl ist. Zur Silylierung wird das Hydrogel mit 250 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 3 Stunden auf 60°C erhitzt. Dabei bildet sich eine wässrige Phase von etwa 80 g unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 645 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,012 W/mK.

Beispiel 4

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO_2 -Gehalt von 6 Gew.-% und $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

- a) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wässrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Nach 15 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase (106 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.
- b) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethydisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Unter Gasentwicklung (HCl) bildet sich innerhalb von 20 Minuten eine wässrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,13 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 680 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.



- c) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 52,5 g Trimethylchlorsilan (70 ml) versetzt. Unter Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wässrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Nach 25 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase (153 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 666 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,013 W/mK.
- d) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wässrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Nach 15 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase (206 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.
- e) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 1050 g Trimethylchlorsilan (10 mol) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) wird das Gel hydrophobisiert. Nach 10 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase (4,5 mol HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,10 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 676 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,011 W/mK.
- f) Das Hydrogel wird mit konzentrierter wässriger HCl-Lösung so lange gewaschen, bis das Wasser in den Poren des Gels eine 10 %-ige HCl-



Lösung ist. Zur Silylierung werden 100 g dieses Hydrogels in 100 ml Hexamethyldisiloxen suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) versetzt. Unter Gasentwicklung (HCl) bildet sich innerhalb einer Stunde ein wässrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch 1	
Dichte [kg/m³]	101
C-Gehalt [Gew.-%]	11,5
BET Oberfläche [m²/g]	730
Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	13

Beispiel 5

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5 %igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Netriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O : SiO₂ Verhältnis von 1 : 3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen.

- a) Das Hydrogel wird mit konzentrierter wässriger HCl-Lösung so lange gewaschen, bis das Wasser in den Poren des Gels eine 15 %-ige HCl-Lösung ist.

Zur Silylierung werden 100 g dieses Hydrogels in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan (42 ml) unter Rückfluß erhitzt. Unter Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wässrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

48

entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Dichte [kg/m ³]	132	122	118
C-Gehalt [Gew.-%]	12.0	11.7	11.6
BET Oberfläche [m ² /g]	732	683	701
Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	13	-	-

- b) Zur Silylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 105 g Trimethylchlorsilan (140 ml) versetzt. Unter heftiger Gasentwicklung (HCl) bildet sich eine wässrige Phase (120 ml konzentrierte HCl) unterhalb der HMDSO Phase. Nach 15 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase (206 ml HMDSO) entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

	Versuch 1
Dichte [kg/m ³]	152
C-Gehalt [Gew.-%]	12.0
BET Oberfläche [m ² /g]	732
Wärmeleitfähigkeit [mW/mK]	14

Beispiel 6:

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO_2 -Gehalt von 6 Gew.-% und $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styrol-divinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

49

^aDuolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

- a) 100 g Hydrogel werden mit HCl-Gas so lange durchströmt, bis sich eine gleichmäßige Konzentration von ungefähr 15 Gew.-% an wässriger HCl-Lösung im Gel einstellt (etwa 5 Minuten). Dabei wird das Gel aufgrund der Lösungswärme so heiß, daß etwas Wasser verdampft und das Naßgel etwa 10 bis 20 Vol.-% schrumpft. Danach ist das Hydrogel an der äußeren Oberfläche getrocknet.

Zur Silylierung wird das Hydrogel mit 250 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Dabei bildet sich eine wässrige Phase von etwa 100 g unterhalb der HMDSO Phase.

Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 686 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,014 W/mK.

- b) 100 g Hydrogel wird mit HCl-Gas so lange durchströmt, bis sich eine

gleichmäßige Konzentration von ungefähr 15 Gew.-% an wässriger HCl-Lösung im Gel einstellt (etwa 5 Minuten). Dabei wird das Gel aufgrund der Lösungswärme so heiß, daß etwas Wasser verdampft und das Naßgel etwa 10 bis 20 Vol.-% schrumpft. Danach ist das Hydrogel an der äußeren Oberfläche getrocknet.

Zur Silylierung wird das Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorosilan (42 ml) versetzt. Dabei bildet sich innerhalb einer Stunde eine wässrige, HCl-haltige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und



getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,12 g/cm³.

Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 656 m²/g. Der λ-Wert liegt bei 0,013 W/mK.

Beispiel 7:

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung wird tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert und wie folgt behandelt.

- a) 150 g NaCl-haltiges Hydrogel wird mit 300 ml wäßriger konz. HCl Lösung langsam durchströmt. Nach Ablauf der wäßrigen Lösung wird das angesäuerte Hydrogel zur Silylierung in 100 g HMDSO suspendiert und mit 40 g TMCS versetzt. Nach 30 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Dichte [kg/m ³]	110	122	130
C-Gehalt [Gew.-%]	10.4	9.4	8.9
BET Oberfläche [m ² /g]	614	560	568
NaCl-Gehalt [Gew.-%]	7.1	6.9	6.9

- b) 150 g NaCl-haltiges Hydrogel wird mit 300 ml wäßriger halbkonz. HCl Lösung langsam durchströmt. Nach Ablauf der wäßrigen Lösung wird das angesäuerte Hydrogel zur Silylierung in 100 g HMDSO suspendiert und mit



40 g TMCS versetzt. Nach 60 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch 1	
Dichte [kg/m³]	119
C-Gehalt [Gew.-%]	9.3
BET Oberfläche [m²/g]	587
NaCl-Gehalt [Gew.-%]	4.3

- c) 150 g NaCl-haltiges Hydrogel wird mit 1 Liter wäßriger konz. HCl Lösung langsam durchströmt. Nach Ablauf der wäßrigen Lösung wird das angesäuerte Hydrogel zur Silylierung in 100 g HMDSO suspendiert und mit 40 g TMCS versetzt. Nach 30 Minuten wird das hydrophobisierte Gel aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch 1	
Dichte [kg/m³]	114
C-Gehalt [Gew.-%]	9.0
BET Oberfläche [m²/g]	558
NaCl-Gehalt [Gew.-%]	6.4

- d) 100 g NaCl haltiges Hydrogel wird mit HCl-Gas so lange durchströmt, bis sich eine gleichmäßige Konzentration von ungefähr 15 Gew.-% an wäßriger HCl-Lösung im Gel einstellt (etwa 5 Minuten). Dabei wird das Gel aufgrund der Lösungswärme so heiß, daß etwas Wasser verdampft und das Naßgel etwa 10 bis 20 Vol.-% schrumpft. Danach ist das Hydrogel an der äußeren Oberfläche getrocknet.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

52

Versuch 1,2,3 und 4:

Zur Silylierung wird das Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 31,5 g Trimethylchlorsilan versetzt.

Versuch 5:

Zur Silylierung wird das Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 120 g (1.1 mol) Trimethylchlorsilan versetzt.

Versuch 6 und 7:

Zur Silylierung wird das Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan suspendiert und mit 140 g (1.4 mol) Trimethylchlorsilan versetzt.

Versuch 8:

Zur Silylierung wird das Hydrogel mit 250 g Hexamethyldisiloxan versetzt und 2 Stunden auf 80°C erhitzt.

Ergebnisse:

	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 4	Vers. 5	Vers. 6	Vers. 7	Vers. 8
Dichte [kg/m ³]	125	150	144	144	140	130	130	140
C-Gehalt [Gew.-%]	9.2	7.1	6.9	7.8	6.8	7.3	7.0	9.6
BET Oberfläche [m ² /g]	549	422	431	431	425	431	405	570
NaCl-Gehalt [Gew.-%]	8.4	18.0	11.4	12.8	18.8	18.3	20.1	5.8

Das hydrophobisierte Gel wird in allen Versuchen nach 30 Minuten aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.



Beispiel 8:

641 g (35,6 mol) auf 7°C gekühltes Wasser werden langsam mit 135 g (0,8 mol, 91,2 ml) Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) (auf 7°C gekühlt) tropfenweise versetzt. Das sich dabei unter Wärmeentwicklung bildende Naßgel hat eine rechnerische SiO_2 -Konzentration von 6,1 Gew.%.

In den Versuchen 1,2, und 3 wird das Gel 30 Minuten, im Versuch 4 2 Stunden bei 50 °C gealtert.

Zur Stylierung werden 100 g Hydrogel in 100 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und mit 52,5 g (0,5 mol, 70 ml) Trimethylchlorsilan versetzt. In wenigen Minuten bildet sich eine wässrige Phase unterhalb der HMDSO Phase. Nach 30 Minuten wird das hydrophobisierte HMDSO feuchte Gel aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Dichte [kg/m³]	152	130	288	152
C-Gehalt [Gew.-%]	11.7	11.0	11.7	11.0
BET Oberfläche [m²/g]	684	606	695	630
Wärmeleitfähigkeit [m/WmK]	-	-	-	13.2

Beispiel 9:

- a) 424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung werden tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.- % SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert.



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen. 100 g Hydrogel werden in 140 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und 30 Minuten lang mit einem HCl-Gasstrom (ca. 40 g) durchströmt. Dabei steigt die Temperatur der Suspension auf 82 °C. Gleichzeitig werden 120 g einer wäßrigen HCl-haltigen Phase abgetrennt. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,124 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 673 m²/g. Der C-Gehalt beträgt 12,0 Gew.-%.

- b) 424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung werden tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert und wie folgt behandelt. 100 g des NaCl-haltigen Hydrogels (4,3 g NaCl in 100g Hydrogel) werden in 150 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) suspendiert und 45 Minuten lang mit einem HCl-Gasstrom (ca. 48 g) durchströmt. Dabei steigt die Temperatur der Suspension auf 75 °C. Gleichzeitig werden ca. 120 g einer wäßrigen HCl-haltigen Phase abgetrennt. Das hydrophobisierte Gel wird aus der HMDSO Phase entnommen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde. Das so erhaltene Aerogel hat eine Dichte von 0,115 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 488 m²/g. Der C-Gehalt beträgt 9,5 Gew.-%. Die NaCl Konzentration bezogen auf das Aerogelgewicht beträgt 6,4 Gew.-%.



Vergleichsbeispiele:**Vergleichsbeispiel 1:**

(in Anlehnung an US-A-3,015,645 bzw. GB-A-682,574)

Es werden 70 g HCl (25 Gew.-%) mit 180 g Wasser verdünnt und gekühlt auf 8°C vorgelegt. Die Wasserglaslösung (211,8 g 33,33 Gew.-% Wasserglaslösung mit einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3 verdünnt mit 38,2 g H₂O) wird langsam unter kräftigem Rühren in die HCl-Lösung gegeben. Bei einem pH-Wert von 6,9 gelöst die Mischung. Nach einer Alterung von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Gel zerkleinert und so lange mit warmen Wasser gewaschen, bis es frei von Chloridionen ist (Chloridionen im Gel 0,15 Gew.-%). Danach wird ein Lösemitteltausch nach Aceton durchgeführt, bis der Wassergehalt im Gel < 1 Gew.-% ist. Anschließend wird das Aceton gegen Tetrachlorkohlenstoff ausgetauscht. 327 g Gel werden in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zur Silylierung mit 262 g Trimethylchlorsilan (TMCS) versetzt. Nach 2 Stunden Sieden unter Rückfluß wird das silylierte Gel mit Tetrachlorkohlenstoff frei von überschüssigem TMCS gewaschen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Dichte [kg/m ³]	167
C-Gehalt [Gew.-%]	5,9
BET Oberfläche [m ² /g]	416

Vergleichsbeispiel 2:

(in Anlehnung an EP-A-0 658 513)

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO₂-Gehalt von 6 Gew.-% und Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) werden über eine ummantelte Glaskolonie (Länge = 100 cm,



Durchmesser = 8 cm), die mit 4 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C 20) gefüllt ist, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wird bei einer Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

Das Naßgel wird mit Ethanol solange gewaschen, bis das Wasser vollständig gegen Ethanol ausgetauscht ist. Danach wird mit n-Heptan so lange gewaschen, bis das Ethanol vollständig gegen n-Heptan ausgetauscht ist.

Zur Silylierung werden 100 g Naßgel in n-Heptan für 12 Stunden bei 50°C mit 10 Gew.-% Trimethylchlorsilan versetzt. Anschließend wird das Gel mit n-Heptan frei von überschüssigem TMCS gewaschen und getrocknet. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

	Versuch 1	Versuch 2
Dichte [kg/m ³]	130	150
C-Gehalt [Gew.-%]	9,6	8,5
BET Oberfläche [m ² /g]	689	602

Vergleichsbeispiel 3:

(in Anlehnung an DE-A-195 41 715)

236 g einer auf 0°C gekühlten 25%igen H₂SO₄ werden tropfenweise unter ständigem Kühlen auf 0°C mit 707 g einer auf 7°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 17 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Das ausfallende Na₂SO₄ · 10 H₂O wird bei 0°C mit Hilfe einer Nutsche vom Kieselsäuresol abgetrennt und das Kieselsäuresol mit 280 ml H₂O verdünnt. Das so erhaltene Kieselsäuresol wird bei einer Temperatur von 5°C unter Rühren mit 26 ml



WO 98/23366

PCT/EP97/06595

58

Temperatur von etwa 7°C betrieben. Die am unteren Ende der Kölonne ablaufende Kieselsäurelösung hat einen pH-Wert von 2,3. Diese Lösung wird zur Polykondensation mit einer 1,0 molaren NaOH-Lösung auf einen pH von 4,7 gebracht und anschließend 3 Stunden bei 85°C gealtert.

Versuch 1 bis 10:

Das Naßgel wird solange mit Aceton extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 2 Gew.-% liegt. Das acetonhaltige Gel wird mit 5 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) 5 Stunden bei 50°C silyliert und mit 2 l Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dichte [kg/m³]	253	203	244	148	155	231	306	264	186	192
C-Gehalt [Gew.-%]	4.3	5.8	4.3	6.5	5.7	5.0	4.6	3.7	4.0	4.5
BET Oberfläche [m²/g]	365	437	353	503	489	440	414	375	386	357

Versuch 11 bis 20:

Das Naßgel wird solange mit Aceton extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 2 Gew.-% liegt. Das acetonhaltige Gel wird mit 10 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) 5 Stunden bei 50°C silyliert und mit 2 l Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Dichte [kg/m³]	177	234	156	192	158	182	166	165	137	150
C-Gehalt [Gew.-%]	4.9	4.6	5.6	4.9	5.7	5.6	5.6	4.6	7.1	2.7
BET Oberfläche [m²/g]	407	404	442	420	419	409	435	391	536	721

WO 98/23366

PCT/EP97/06595

59

Versuch 21 bis 26:

Das Naßgel wird solange mit Isopropanol extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 2 Gew.-% liegt. Das isopropanolhaltige Gel wird mit 10 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) 5 Stunden bei 70°C silyliert und mit 2 l Isopropanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Versuch	21	22	23	24	25	26
Dichte [kg/m³]	220	214	184	182	247	237
C-Gehalt [Gew.-%]	5.9	5.2	6.4	5.6	5.7	5.3
BET Oberfläche [m²/g]	546	407	451	427	417	392

Vergleichsbeispiel 5:

(in Anlehnung an DE-A-198 31 267)

424 g einer auf 10°C gekühlten 7,5%igen HCl-Lösung werden tropfenweise mit 712 g einer auf 10°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 13 Gew.-% SiO₂ und einem Na₂O:SiO₂ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Das nach einigen Sekunden gebildete Hydrogel wird 30 Minuten bei 85°C gealtert. Anschließend wird es mit 3 l warmem Wasser gewaschen. Das Naßgel wird solange mit Aceton extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 2 Gew.-% liegt. Das acetonhaltige Gel wird mit 5 Gew.-% Trimethylchlorsilan (TMCS) 5 Stunden bei 50°C silyliert und mit 2 l Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgt in einem heißen Stickstoffstrom (1500 l/h, 200°C) für eine Stunde.

Ergebnis:

Dichte [kg/m³]	126
C-Gehalt [Gew.-%]	10.7
BET Oberfläche [m²/g]	771



60

Die Wärmeleitfähigkeiten wurden mit einer Heizdrahtmethode (s. z. B. O. Nielsson, G. Rüschenpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Naßgelen kann anhand der beschriebenen Ausführungsbeispiele zur Herstellung von Aerogelen näher beschrieben werden, ohne dadurch beschränkt zu werden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß in allen Beispielen die beschriebene Trocknung entfällt.

④

TOTAL P.63